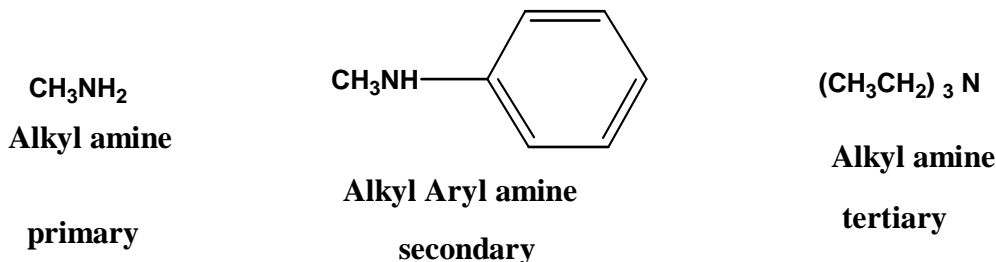


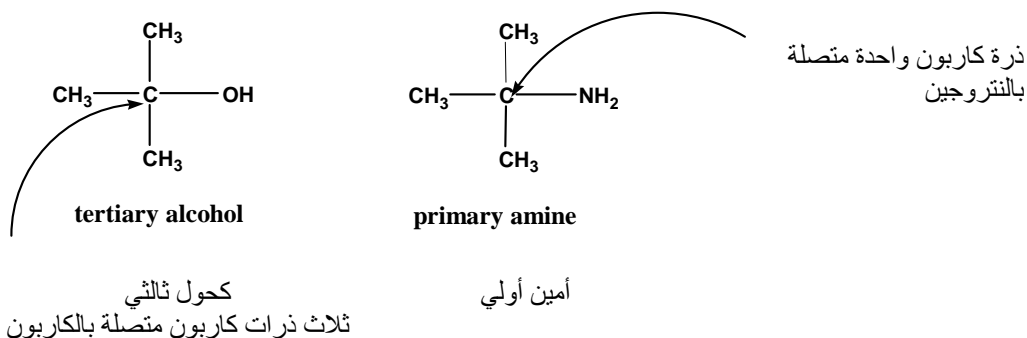
الأمينات Amines

تصنيف وتسمية الأمينات : Classification and nomenclature of amines

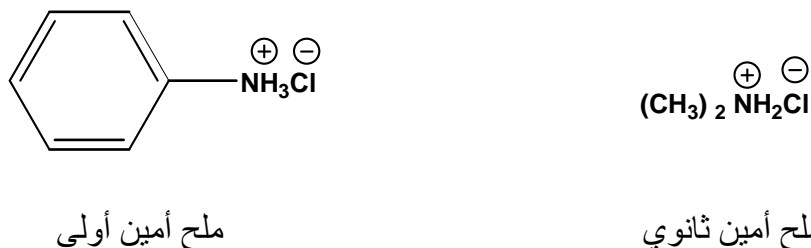
تصنف الأمينات على أساس أولية (primary) ، ثانوية (secondary) وثالثية (tertiary) ، وذلك تبعا لعدد المجاميع (الكيلية او اريلية) المتصلة بذرة النتروجين .



لاحظ أن التصنيف في الأمينات يختلف عن طريقة تصنيف الكحولات وهاليدات الالكيل . تعتمد الطريقة في تصنيف المركبات الأخيرة على عدد المجاميع المتصلة بذرة الكربون الحاملة للهالوجين او مجموعة الهيدروكسيل فمثلا :



يمكن لذرة نتروجين الأمين إن ترتبط بأربع ذرات أو مجاميع وفي مثل هذه الحالة يكون النتروجين جزء من الايون الموجب . هذه المركبات الأيونية يمكن تصنيفها إلى مجموعتين :
١ - إذا كانت واحدة أو أكثر من المجاميع المتصلة بالنتروجين هي ذرة هيدروجين فيدعى المركب بملح الأمين (amine salt) مثل :

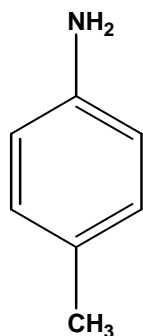


$$(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{Cl}^-$$

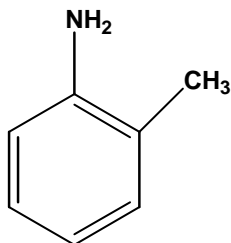
تسمية الأمينات :

Allylamine

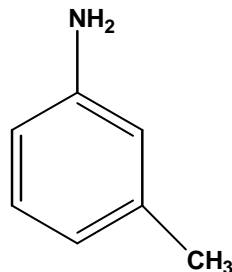
تسمى الأمينات الاروماتية تلك الأمينات التي يتصل النتروجين فيها مباشرة بحلقة اروماتية .
على أنها مشتقات لأبسط الأمينات الاروماتية والذي يسمى أنيلين (aniline)، ويسمى
امينوتولوين بصورة خاصة تولويدين :



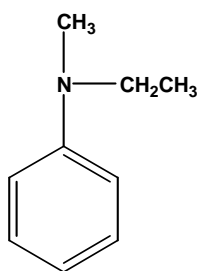
p-Toluidine



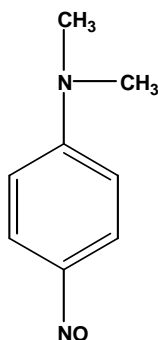
o-Toluidine



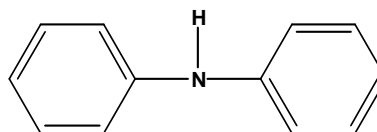
m-Toluidine



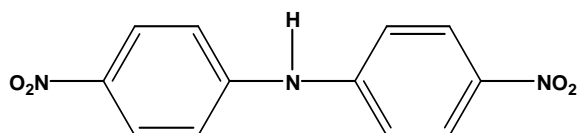
N-Ethyl-N-methylaniline



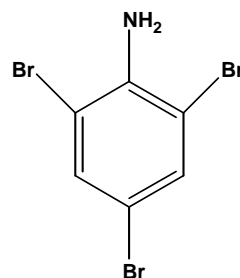
p-Nitroso-N,N-dimethylaniline



Diphenylamine



4,4-Dinitrodiphenylamine

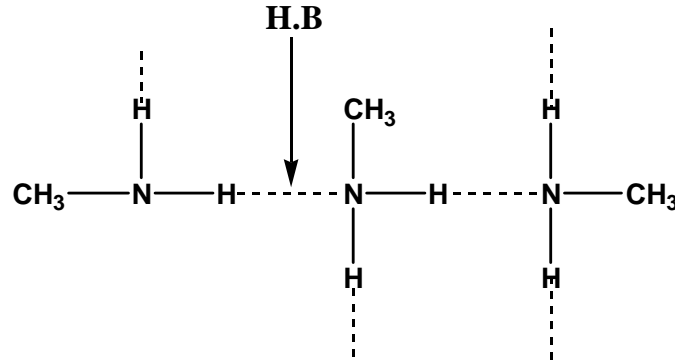


2,4,6-Tribromoaniline

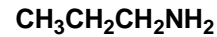
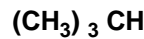
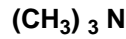
الخواص الفيزيائية للامينات : Physical properties of amines

تعد الأمينات من المركبات القطبية (polar) وعلى هذا الأساس فان الأمينات عدا الثالثة يمكنها أن تكون أواصر هيدروجينية بينية (Intermolecular hydrogen bonds) وبهذا فإنها تشبه الامونيا .

لقد وجد أن الأصرة الهيدروجينية (N----HN) هي اضعف من الأصرة الهيدروجينية مع الأوكسجين (O----HO) وذلك بسبب كون ذرة النتروجين اقل سالبية من الأوكسجين ولهذا فان أصرة (N—H) هي اقل قطبية . ينعكس عن هذه الأصرة الهيدروجينية الضعيفة بين جزئيات الأمين ارتفاع نسبي في درجات غليان الأمينات



لما كانت الأمينات الثالثة لا تحتوي على أصرة (N—H) فإنها سوف لا تستطيع أن تكون أواصر هيدروجينية بينية في حالتها السائلة النقية . وعلى هذا الأساس فان الأمينات الثالثة تمتلك درجات غليان اقل من مثيلاتها الأولية والثانوية . وأنها مقاربة لدرجات غليان الالكينات ذات الأوزان الجزيئية المقاربة لها مثلا :



3 C

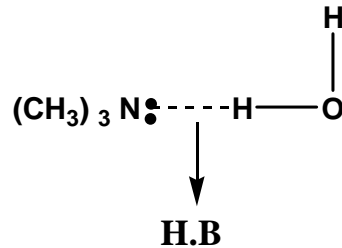
- 10 C

48 C

لا يمكنه تكوين أواصر
هيدروجينية

يمكنه تكوين أواصر
هيدروجينية

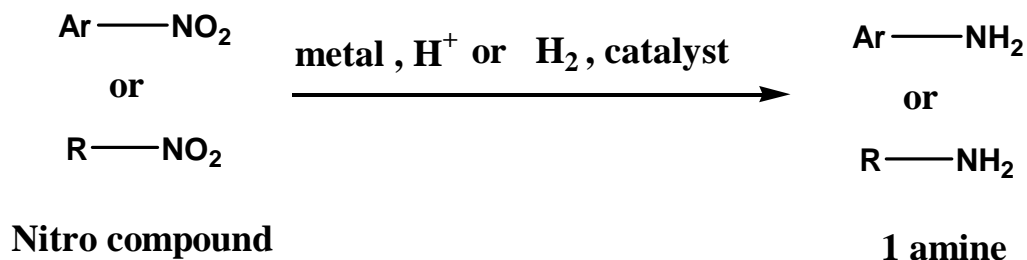
تذوب جميع الأمينات ذات الأوزان الجزيئية القليلة في الماء ويعود ذلك إلى قدرتها على تكوين أواصر هيدروجينية مع الماء . يمكن للأمينات الأولية والثانوية والثالثة إن تكون مثل هذه الأواصر مع الماء وذلك لاحتوائها على زوج من الالكترونات غير المشتركة الذي يستخدم في تكوين الأصرة الهيدروجينية مع الماء .



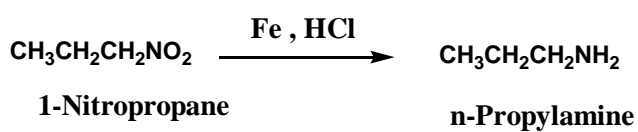
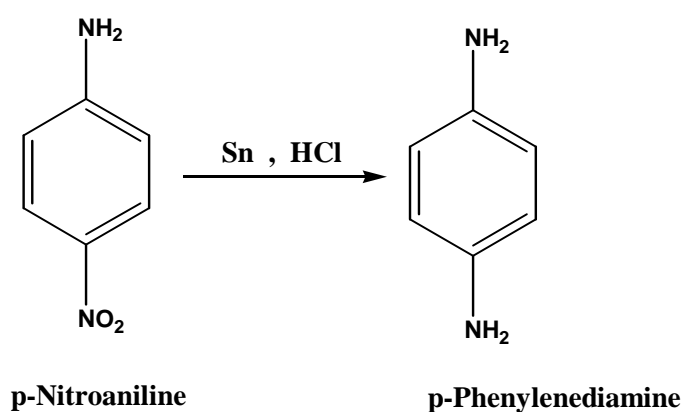
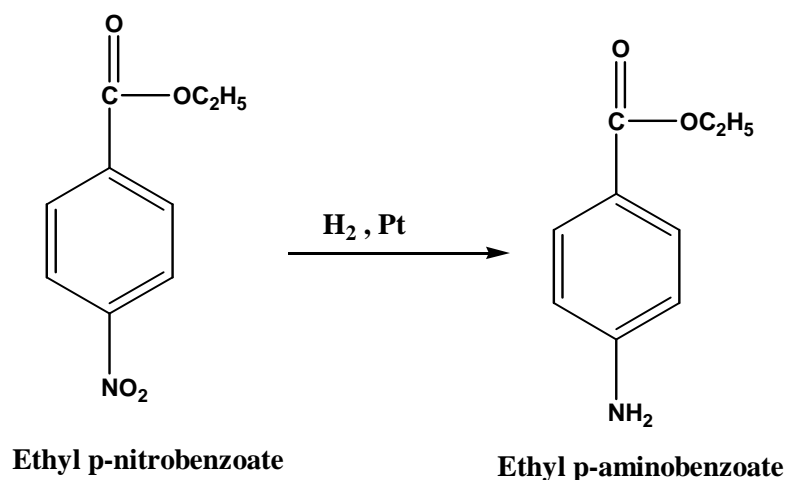
س/ الأمينات الثالثة تمتلك درجات غليان اقل من مثيلاتها الأولية والثانوية ؟
س/ تذوب جميع الأمينات ذات الأوزان الجزيئية القليلة في الماء

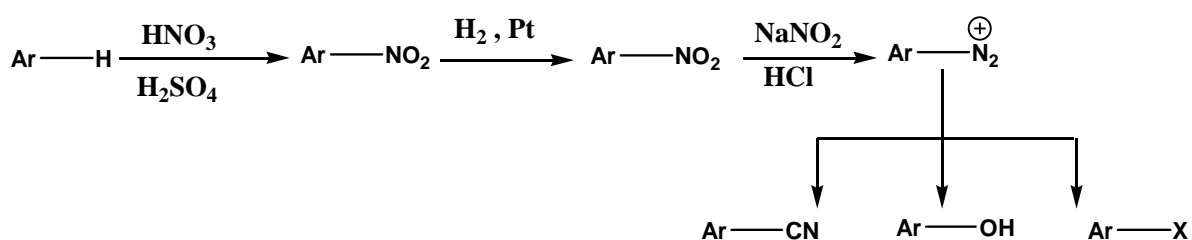
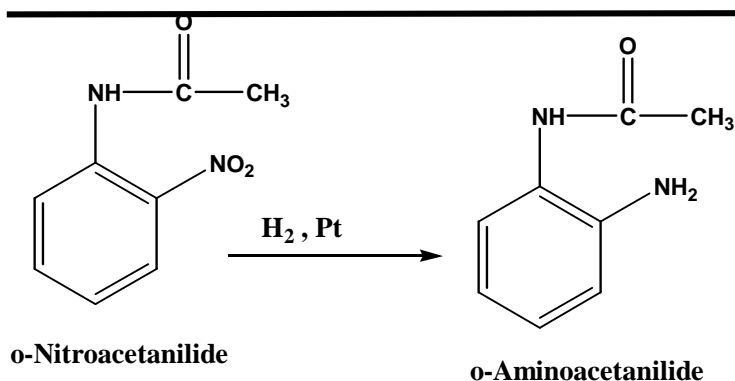
تحضير الأمينات : Preparation of amines

١- اختزال مركبات النايترؤ : Reduction of nitro compounds

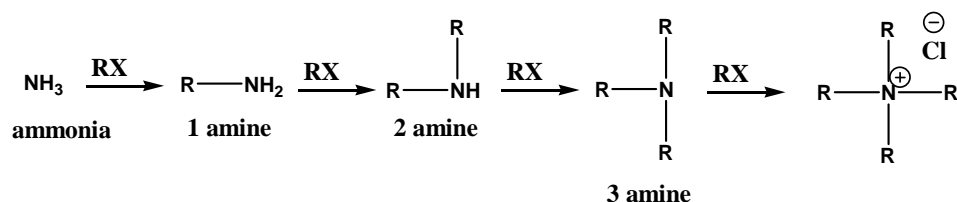


Example:

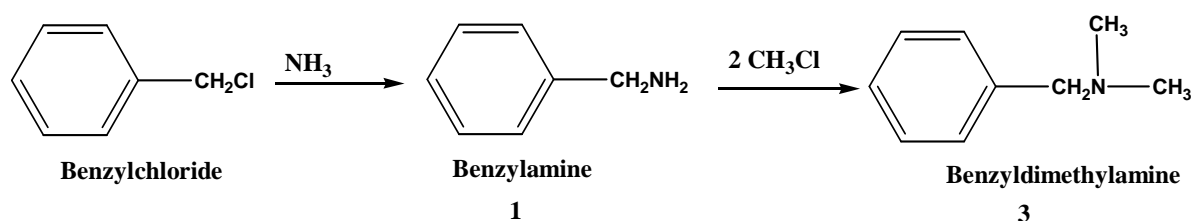
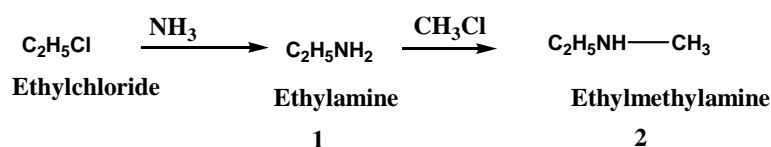
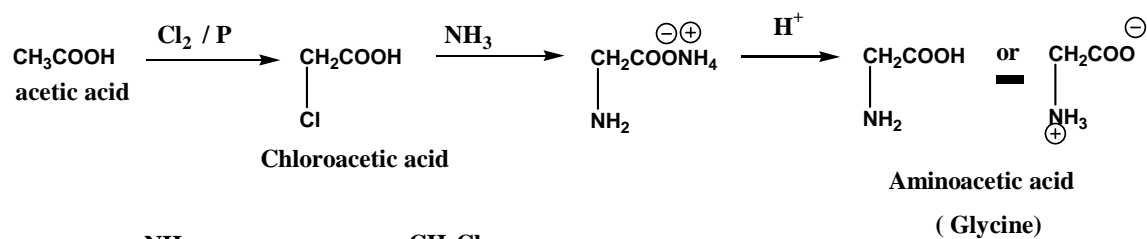


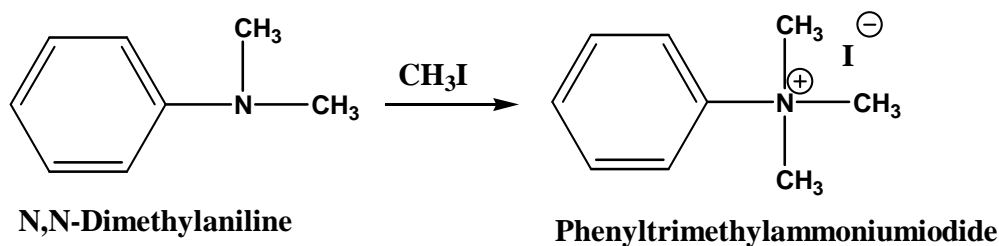


٢- تفاعل هاليدات الالكيل مع الامونيا أو الأمينات : Reaction of halides with ammonia or amines:

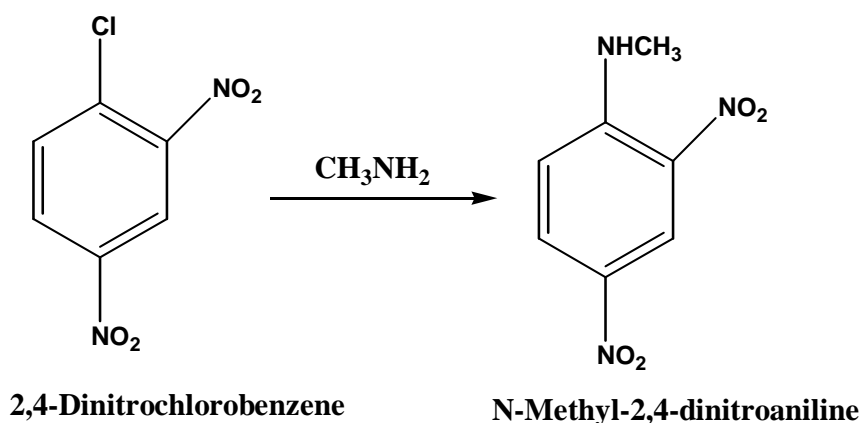


examples:

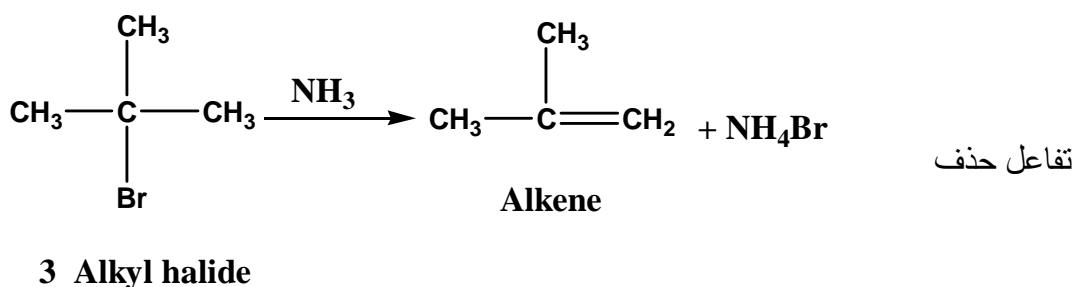
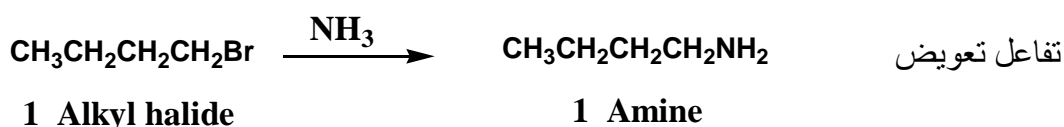


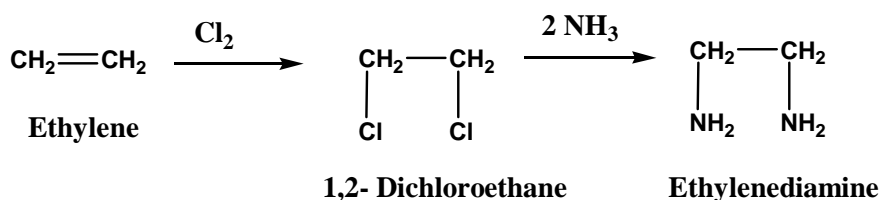
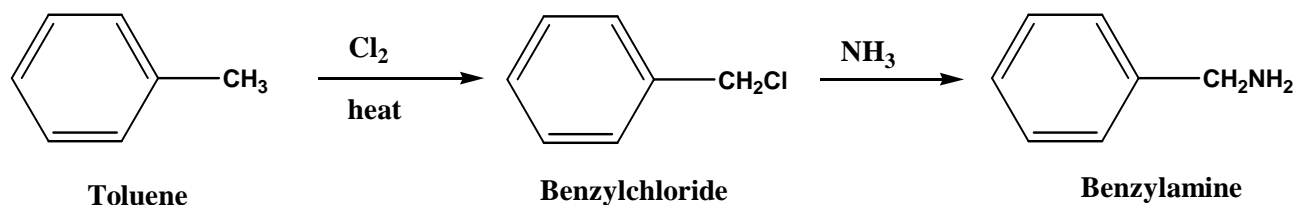
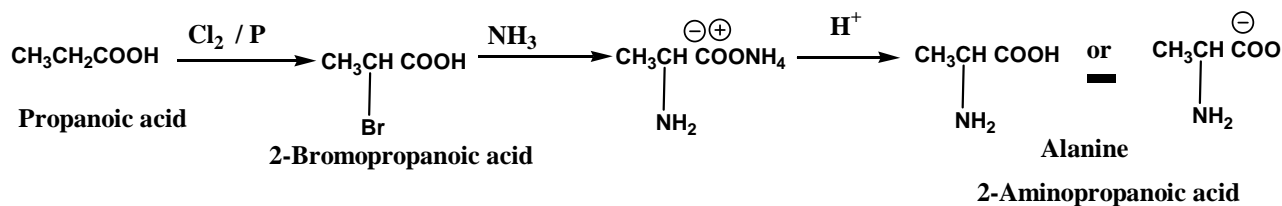


4

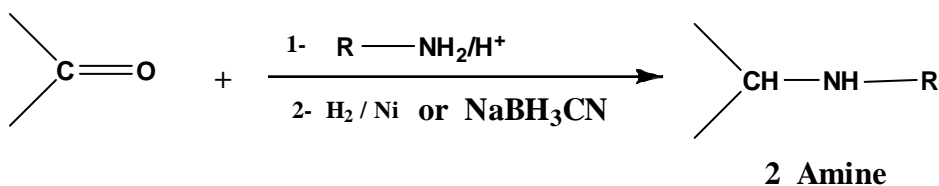
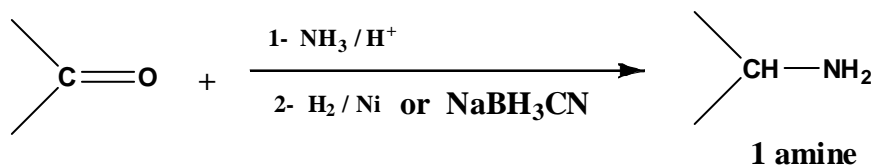


ملاحظة مهمة : هاليد الالكيل الأولي يكون مفضلا جدا في تفاعلات التعويض بمجموعة أمين بينما هاليد الالكيل الثالثي يكون غير مفضلا في مثل هذا النوع من التفاعلات وبذلك سوف يعاني تفاعلات حذف :

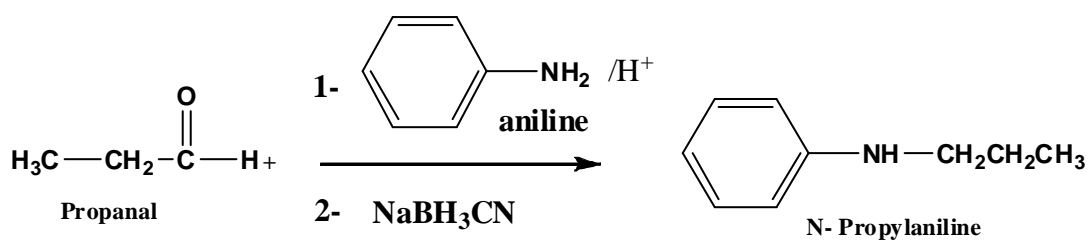
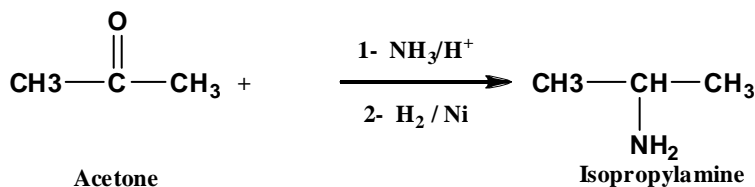




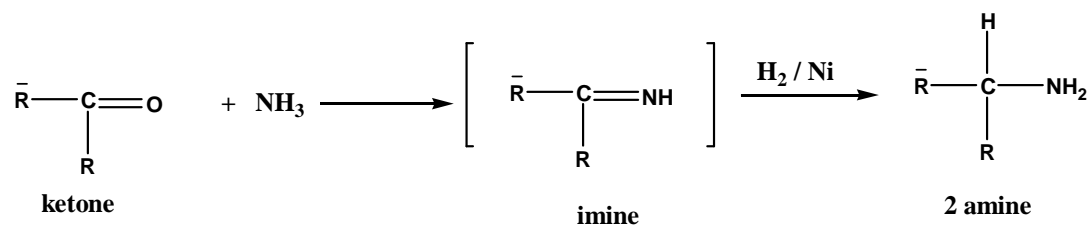
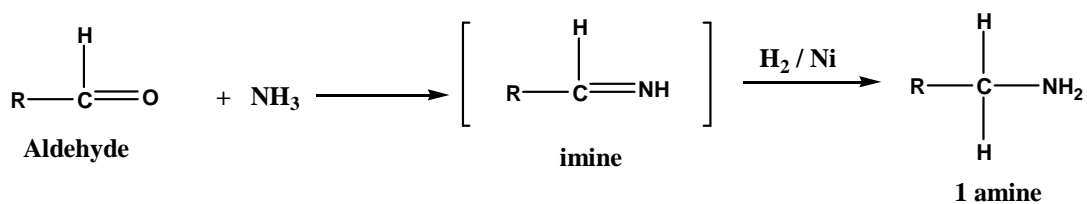
٣- الأمانة الاختزالية : Reductive amination (تكوين مركبات Schiff base)



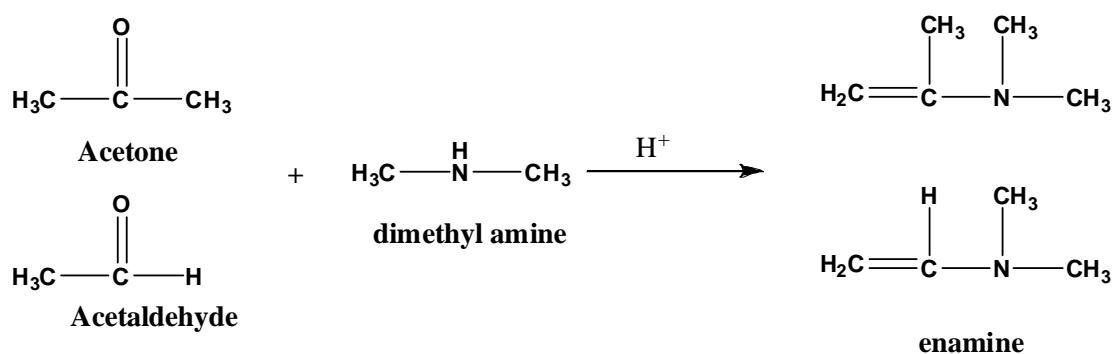
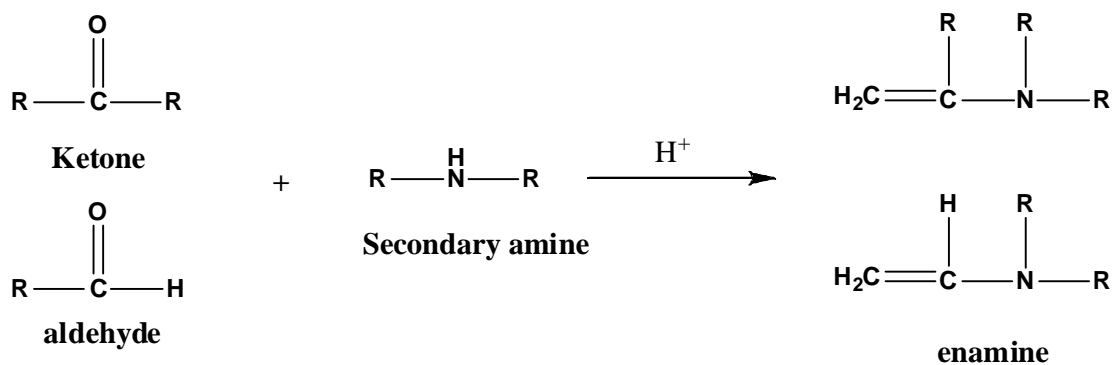
example:

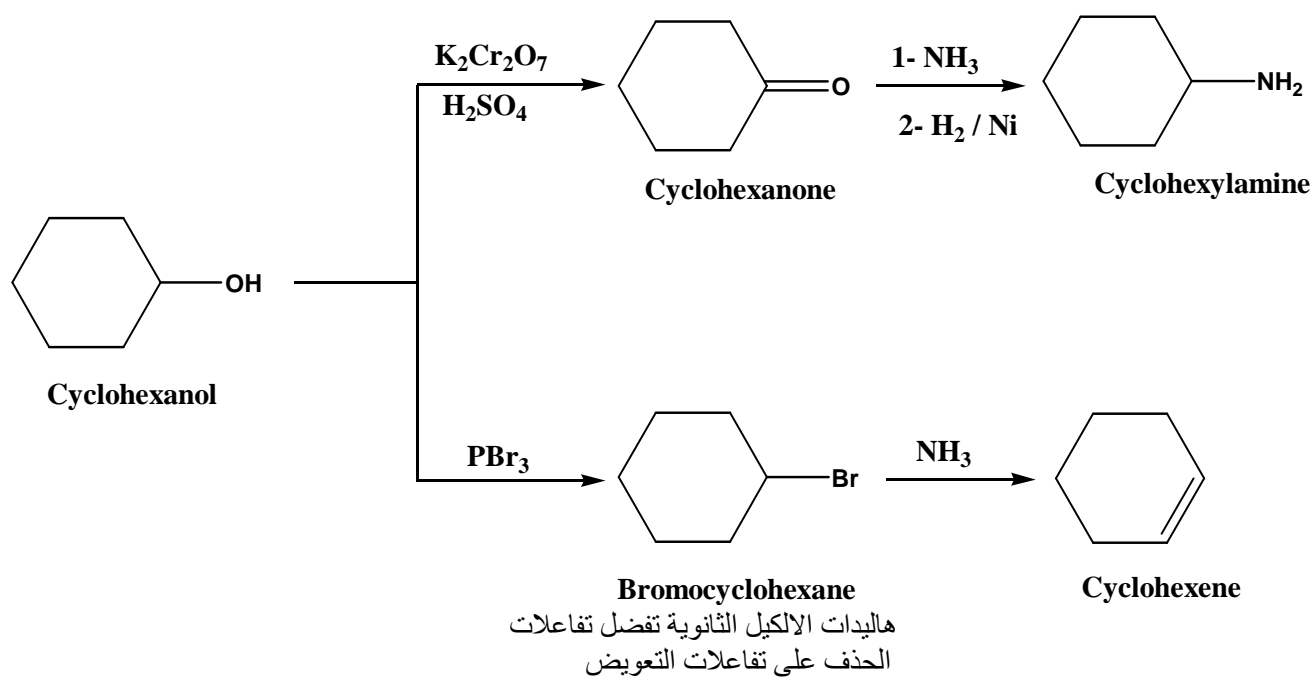
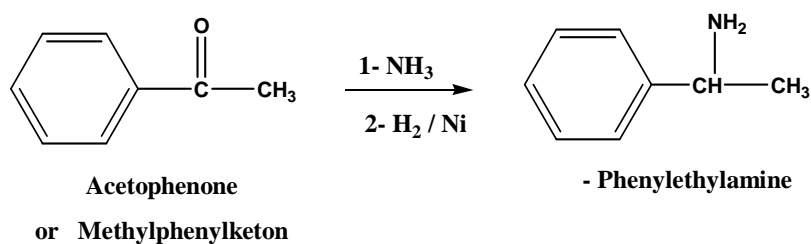
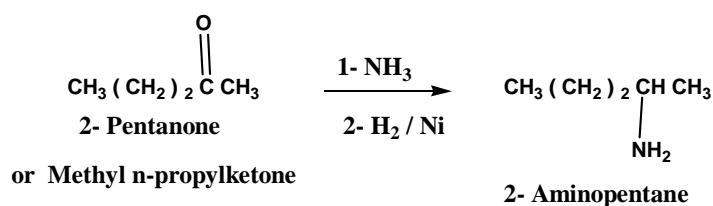
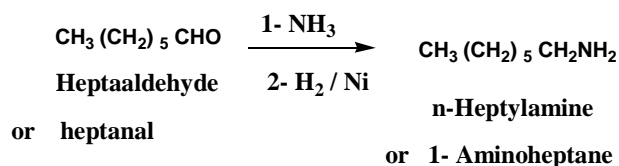
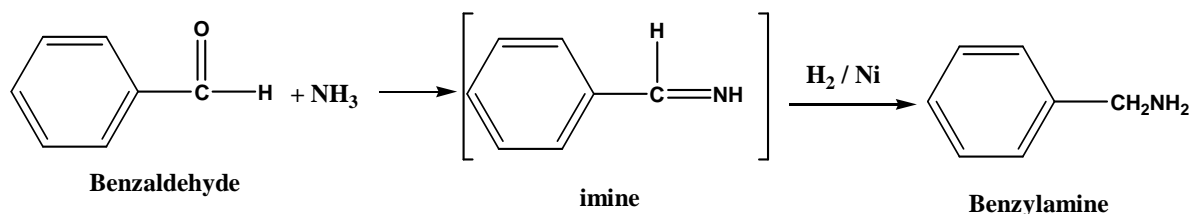


خطوات التفاعل :

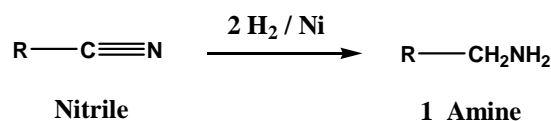


- تكوين الينامين (enamine)

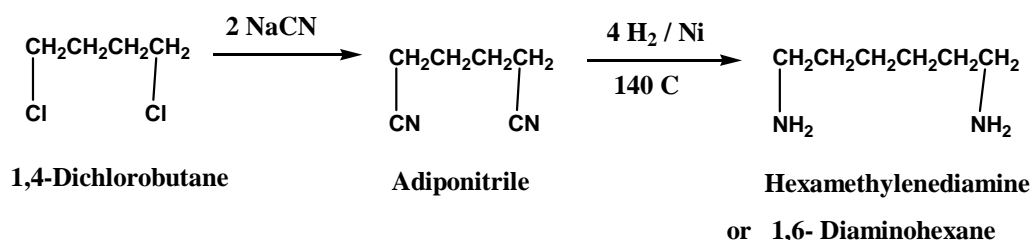
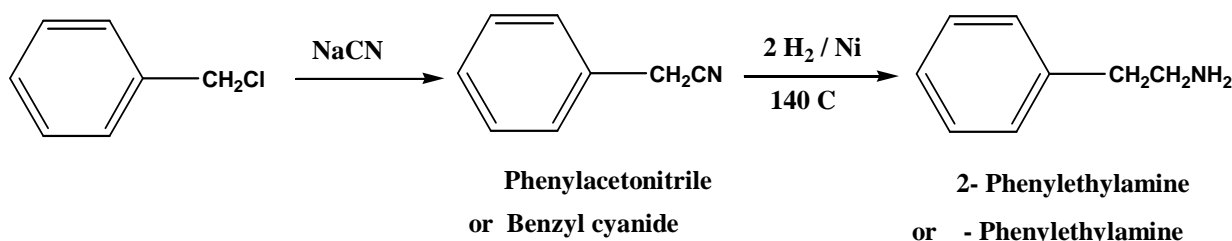




٤- اختزال النتريلات : Reductive of nitriles

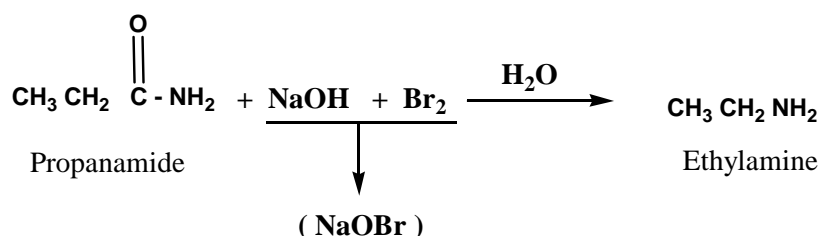
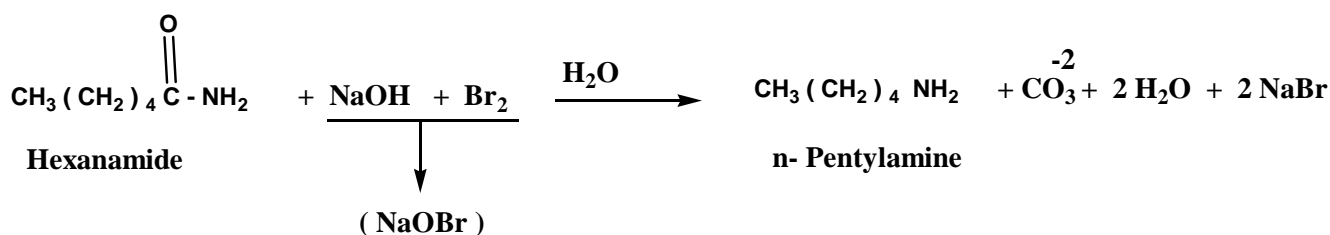


example:



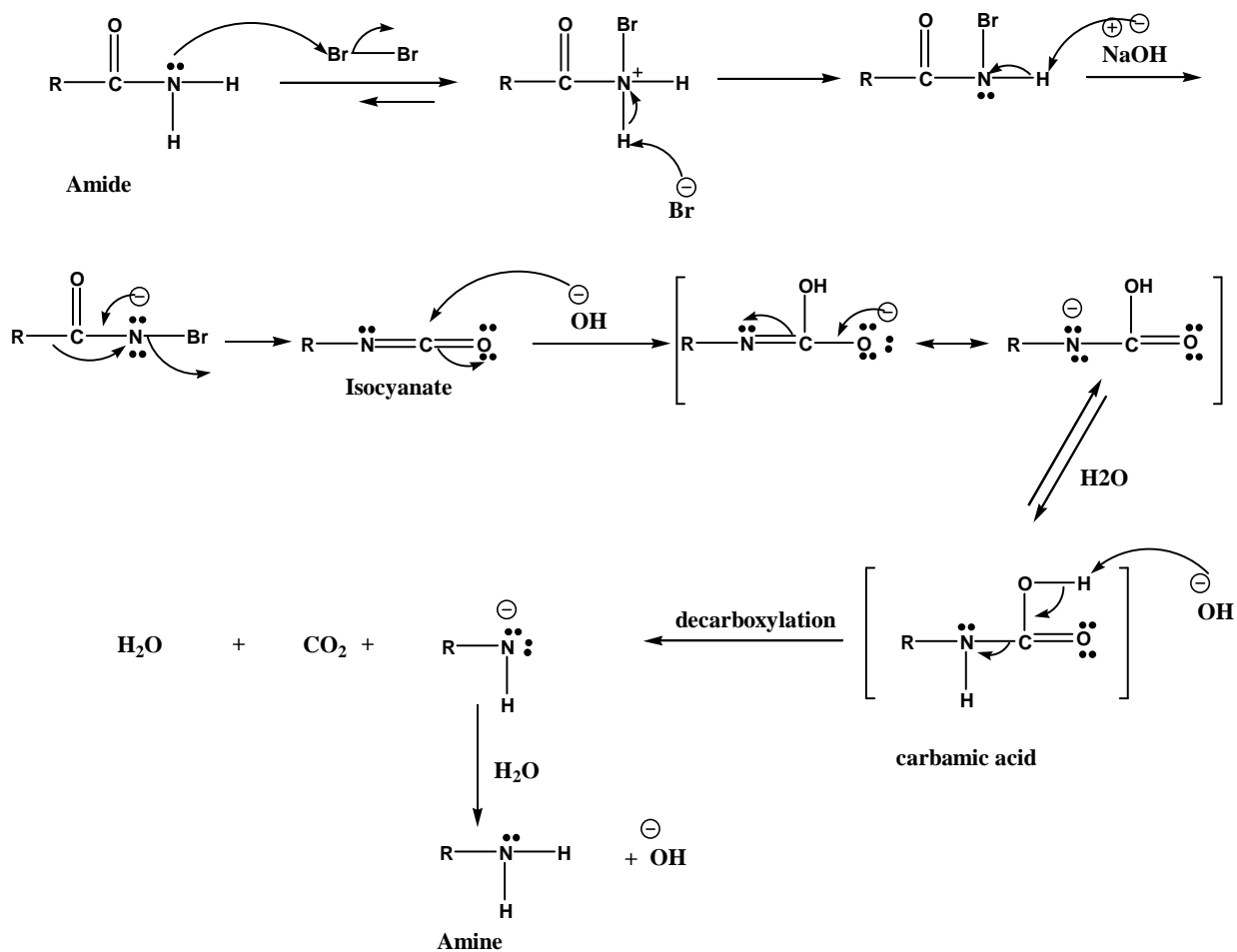
٥- إعادة ترتيب هوفمان : Hofman rearrangement

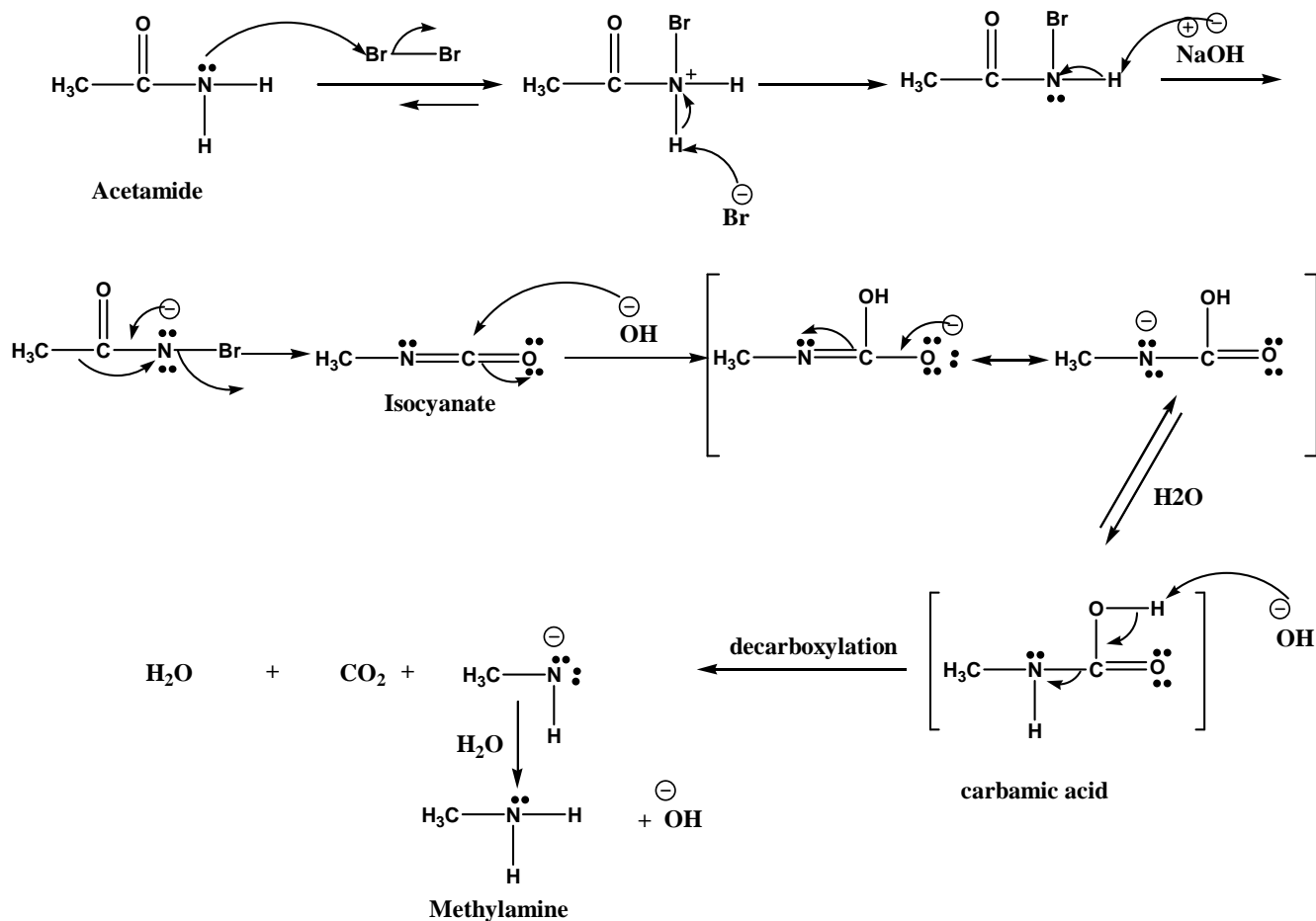
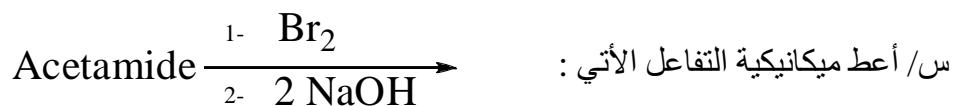
لقد وجد بأنه عند معاملة أي اميد (amide) غير معوض (RCONH₂) مع محلول البروم القاعدي ، فإن الامايد سيعاني من ترتيب لينتج الأمين المناظر . يدعى هذا النوع من الترتيب بترتيب هوفمان :



لاحظ أن مجموعة الكربونيل تفقد على شكل CO₃²⁻ ، وهذا يعني أن ترتيب هوفمان يستخدم لتحضير أمين يحتوي على ذرة كربون اقل من الامايد المبتدأ به . يعد ترتيب هوفمان احد الأمثلة الأساسية على هجرة مجموعة الالكيل أو الاريل من ذرة الكربون إلى النتروجين .

ميكانيكية التفاعل العامة :

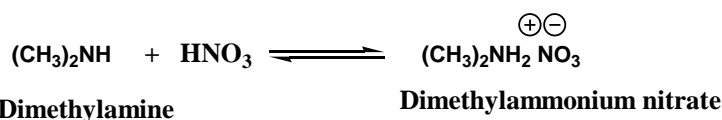
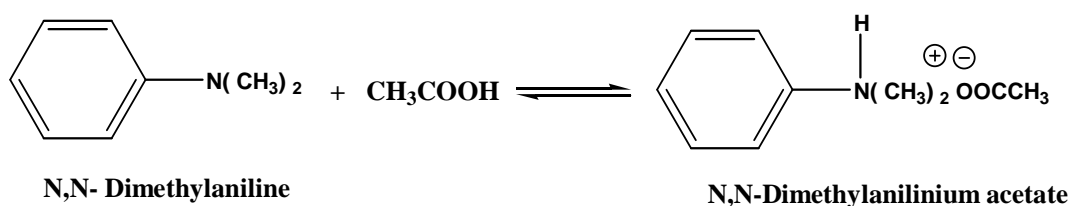
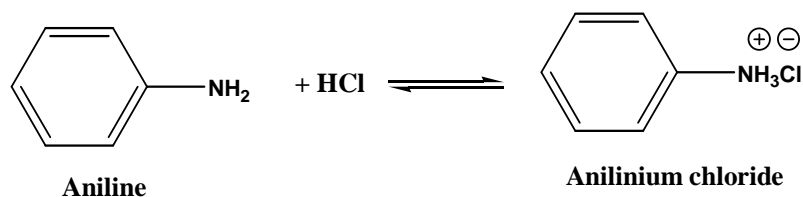




تفاعلات الأمينات : Reaction of amines 1- القاعدية . تكوين الأملاح : Basicity . salt formation



Examples:



الأمينات الالفاتية هي أكثر قاعدية من الامونيا . وهذا يعود إلى أن مجاميع الالكيل المتصلة بالنتروجين سوف تزيد من استقرارية الايون الموجب من خلال دفعها للإلكترونات وبذلك تعمل على نشر الشحنة الموجبة الموجودة على النتروجين مقارنة مع الامونيا (غير المعوضة)

	NH_3	$\text{CH}_3\text{—NH}_2$	$\text{CH}_3\text{—NH—CH}_3$
K_b	1.8×10^{-5}	4.5×10^{-4}	5.4×10^{-4}

القاعدية تزداد بهذا الاتجاه

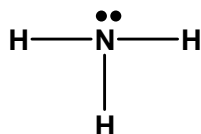


هنا تعمل مجموعة الالكيل على زيادة الكثافة الالكترونية وبذلك تجعل زوج الالكترونات أكثر توافرا لاستقبال البروتون

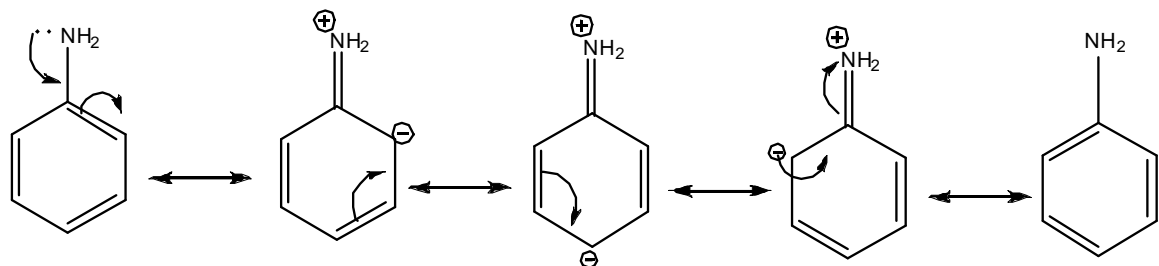
هنا تعمل مجموعة الالكيل على زيادة نشر الشحنة من خلال دفعها للإلكترونات

أما إذا عدنا إلى ثلاثي مثيل أمين (Trimethylamine) $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ فإننا سوف نجد قاعدية أقل من قاعدية ثنائي مثيل أمين (Dimethylamine) $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ ؟ إن العامل المسبب في تقليل قاعدية (Trimethylamine) (مع العلم أنه يحتوي على ثلاث مجاميع الكيلية) هو أن الجزيئة أكثر إعاقة فراغية (ذات حجم كبير) وأن الايون الموجب الذي سيتكون (ولو أنه أكثر استقرارا من خلال نشر الشحنة) سوف تقل استقراريته بسبب صعوبة تنويبه (إحاطة جزيئاته بجزيئات الماء).

س/ ما هو سبب كون الأمينات الاروماتية أقل قاعدية من الامونيا ؟
عند مقارنة تركيب الانلين مع تركيب الامونيا فأنا سنلاحظ للمركب الأخير كتابة تركيب واحد فقط للامونيا .

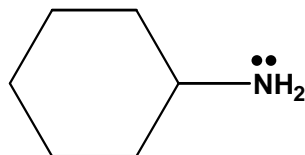


أما بالنسبة للانلين فانه يمكن كتابة عدة تراكيب هجينية (رنينيه) هي :

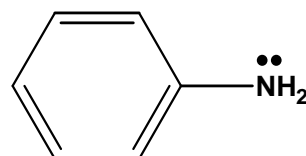


وعلى هذا الأساس فان الانلين هو هجين يدخل فيه زوج الالكترونات غير المشتركة على النتروجين من خلال ظاهرة الرنين (وبهذا فان وجود الحلقة البنزينية متصلة بالنتروجين سيعمل على تقليل وجود زوج الالكترونات)

من هنا يمكن القول إن ظاهرة الرنين أدت إلى تقليل القاعدية . أذن فكلما زادت الرنين الذي يدخل فيه زوج الالكترونات النتروجين فان القاعدية ستقل . مثال على ذلك قاعدية الانلين aniline وسايكلوهكسيل امين cyclohexylamine . الاختلاف بينهما فقط هو ظاهرة الرنين



$$K_b = 5 \times 10^{-4}$$



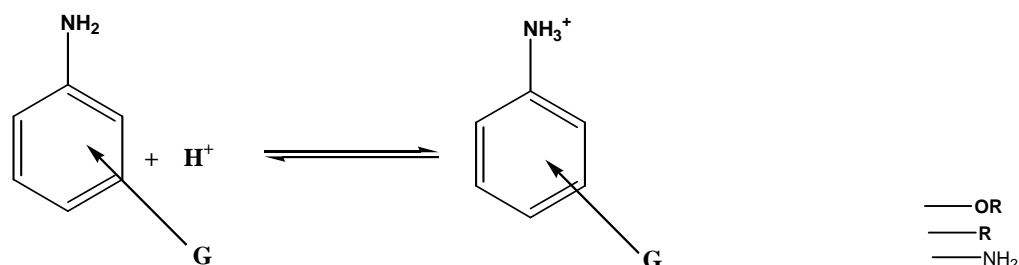
$$K_b = 4,2 \times 10^{-10}$$

تأثير المعوضات في قاعدية الأمينات الاروماتية :

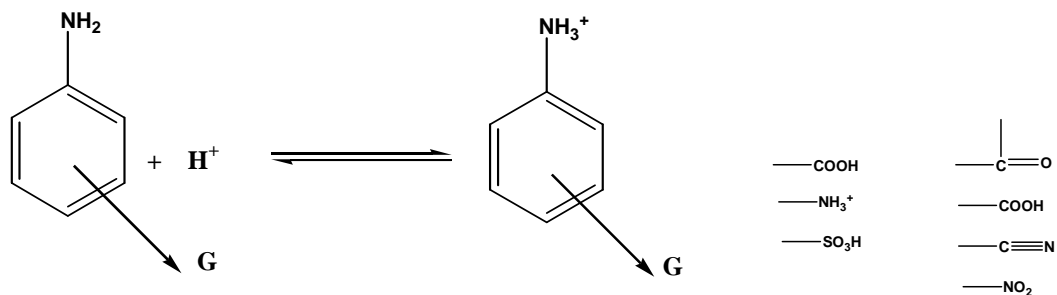
المجاميع الدافعة للالكترونات مثل (CH_3-) methyl و ($\text{CH}_3\text{O}-$) Methoxy و amino (NH_2) تعمل على زيادة قاعدية الانلين المعوض مقارنة مع الانلين . بينما تؤدي المجاميع الساحبة للالكترونات مثل مجموعة NO_2 - إلى تقليل قاعدية الانلين المعوض مقارنة مع الانلين .

من الممكن وببساطة تفسير هذه الظواهر ونقول ان المجاميع الدافعة للالكترونات ستعمل من ناحية الطاقة على زيادة وجود الالكترونات على النتروجين ومن ناحية أخرى ستعمل على نشر الشحنة الموجبة المتكونة على النتروجين . وبذلك تزيد من استقرارها .

بينما على العكس ستعمل المجاميع الساحبة للالكترونات على تقليل وجود الالكترونات (من خلال ظاهرة الرنين) وعدم نشر الشحنة الموجبة المتكونة على النتروجين في ايون الانيلينوم .



$G =$ مجموعة دافعة للالكترونات ستزيد استقرارية الايون الموجب وبذلك ستزيد القاعدية

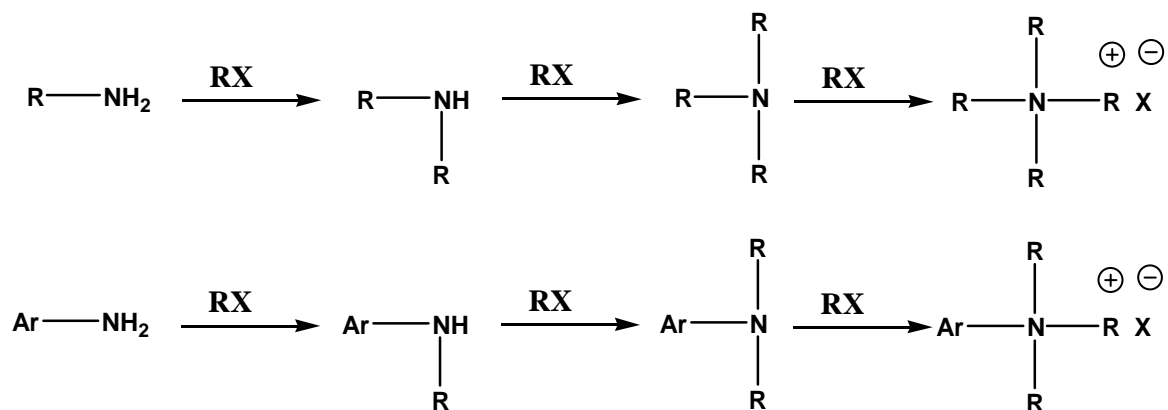


$G =$ مجموعة ساحبة للالكترونات تقلل استقرارية الايون الموجب وبذلك تقل القاعدية

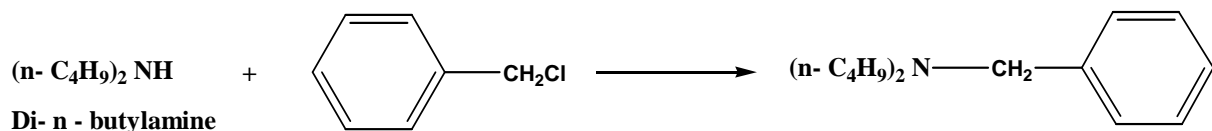
بصورة عامة يمكن القول أن المجاميع المنشطة للحلقة البنزينية تجاه التفاعلات الالكتروفيلية ستزيد القاعدية وتقلل الحامضية . بينما المجاميع المبطئة للحلقة البنزينية تجاه التفاعلات ستقلل القاعدية وتزيد الحامضية .

ملاحظة مهمة : المجاميع الدافعة للالكترونات تزيد من القاعدية في موقع ميتا وبارا لكن اذا اتصلت في الموقع اورثو فانها سوف تقلل القاعدية . يدعى هذا التأثير بتأثير موقع الاورثو .

٢- الالكلة : Alkylation

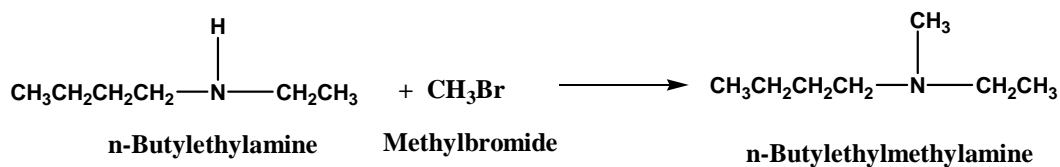
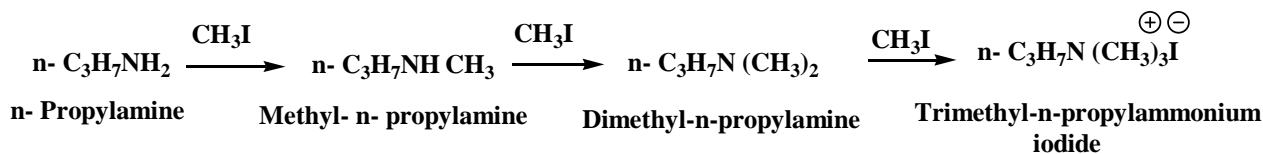


example :

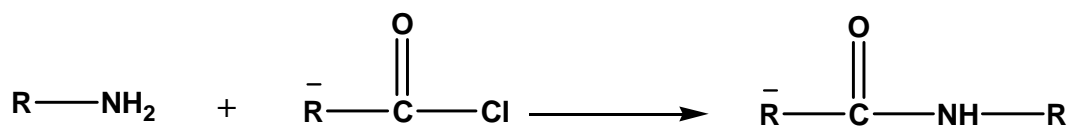


Di- n - butylamine

Benzyl-di(n-butyl)amine



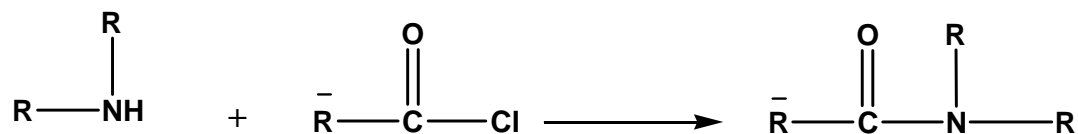
٣- التحول إلى الاميدات : Conversion into amides



Primary amine

Acid chloride

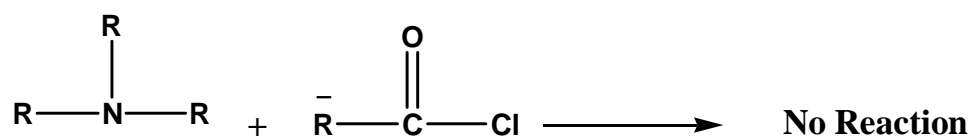
N- substituted amide



secondary amine

Acid chloride

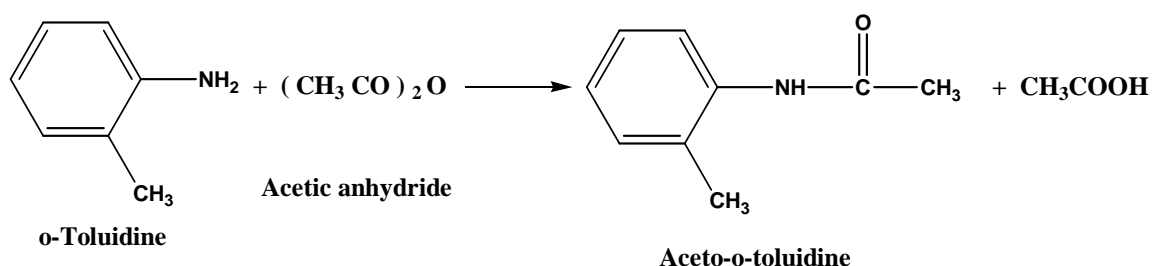
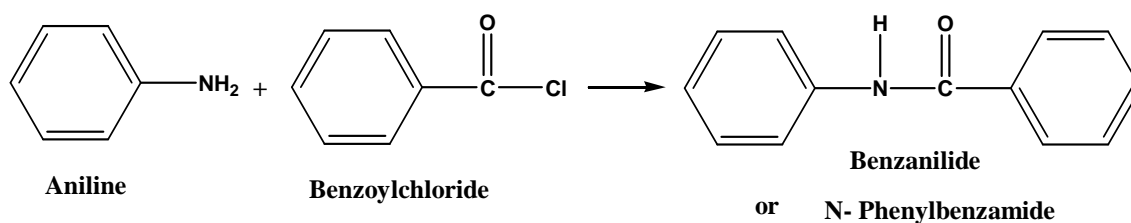
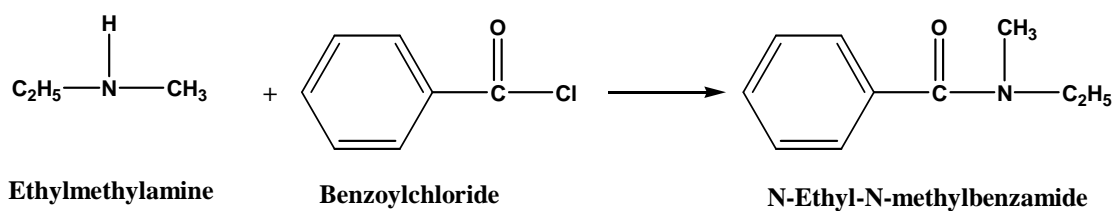
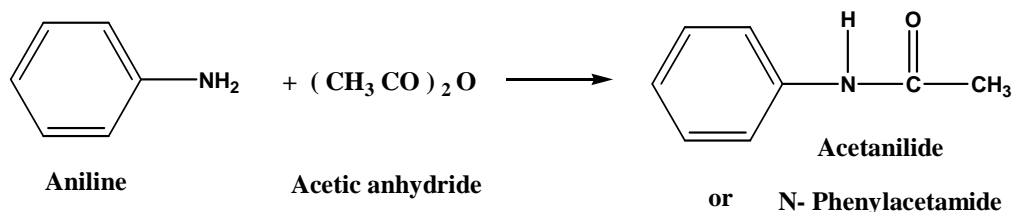
N,N- disubstituted amide



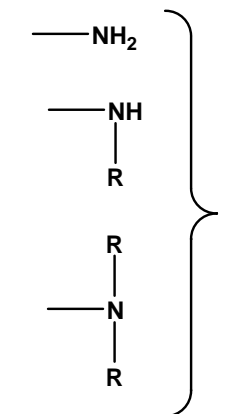
Tertiary amine

Acid chloride

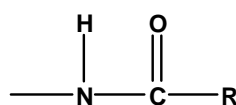
examples:



٤- التعويض على الحلقة الاروماتية : Ring substitution

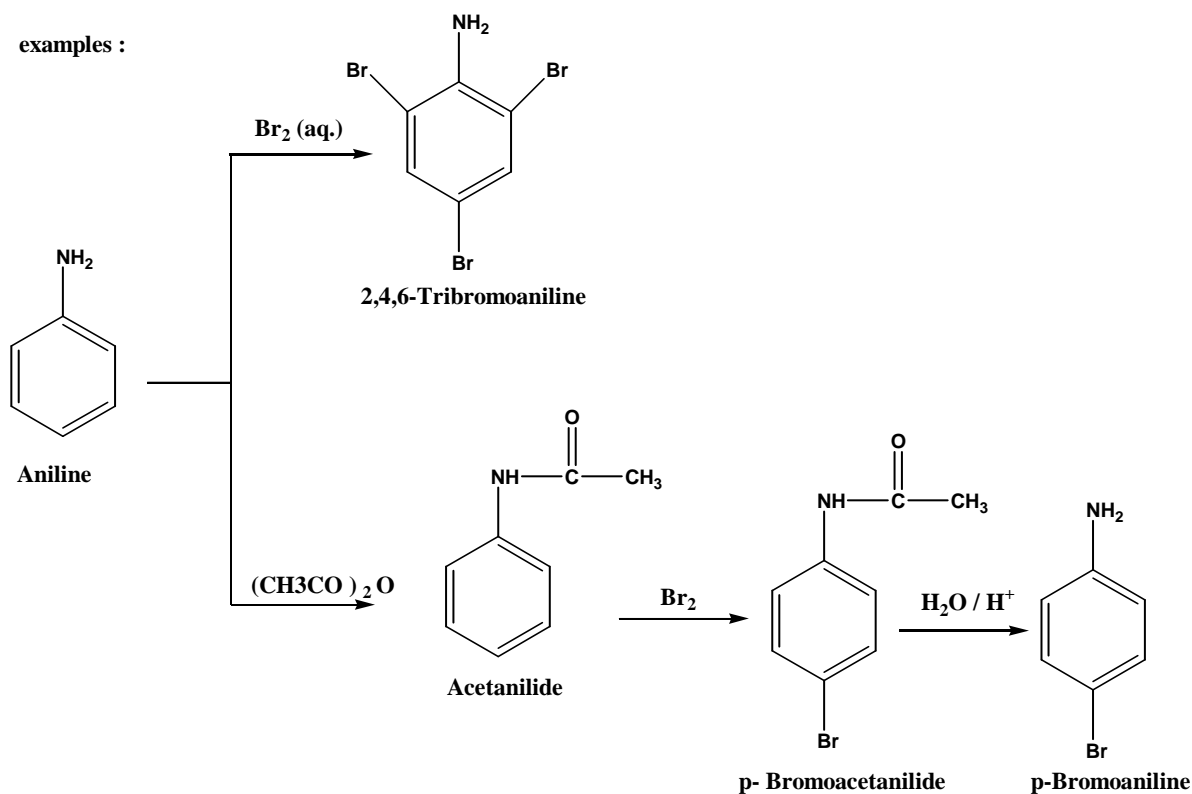


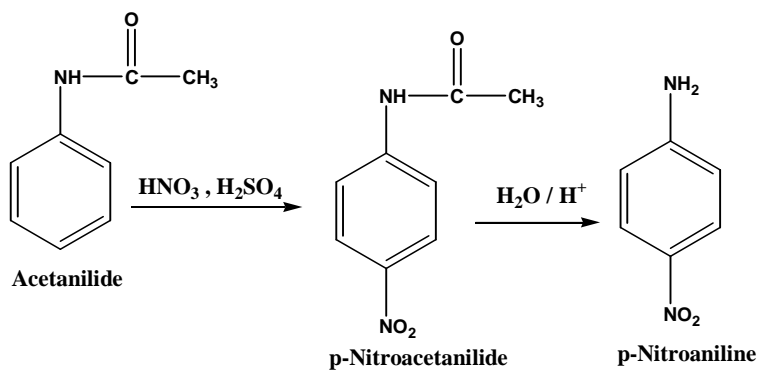
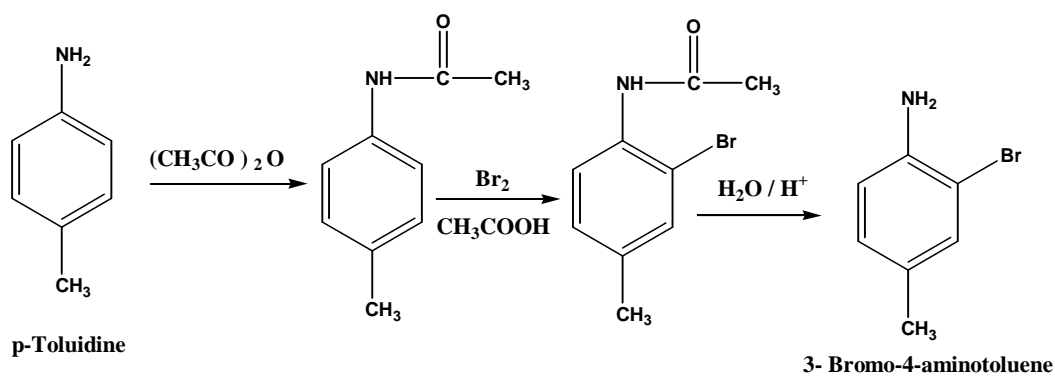
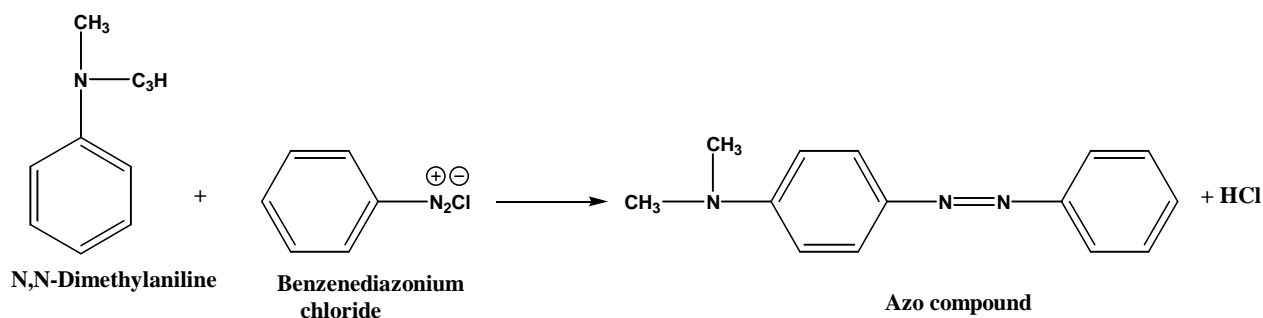
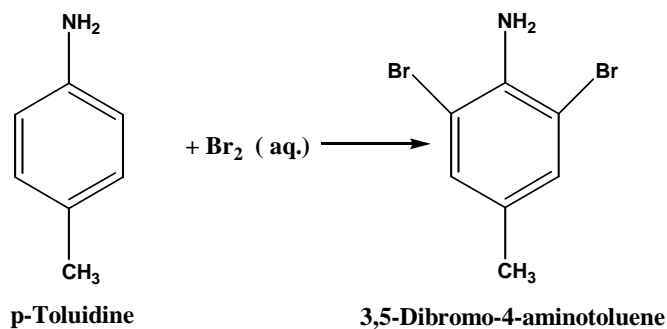
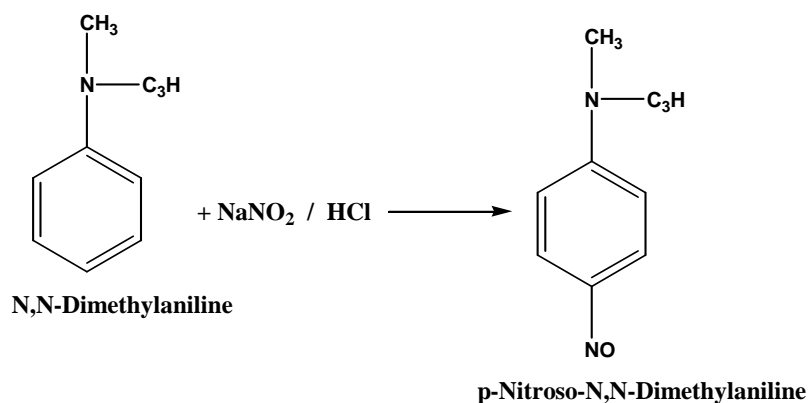
مجاميع منشطة قوية توجه نحو الاورثو والبارا في تفاعلات التعويض الالكتروفيلي الاروماتي



مجموعة منشطة لكنها اقل من —NH_2

examples :



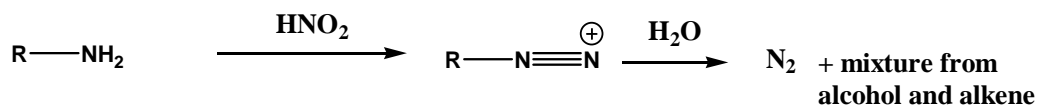


٥- التفاعل مع حامض النتروز: (HNO₂) Reaction with nitrous acid



Primary aromatic amine

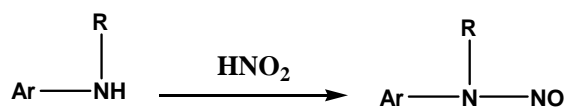
Diazonium salt



Primary aliphatic amine

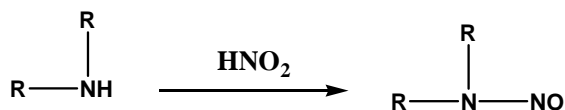
Diazonium salt

(Un stable)



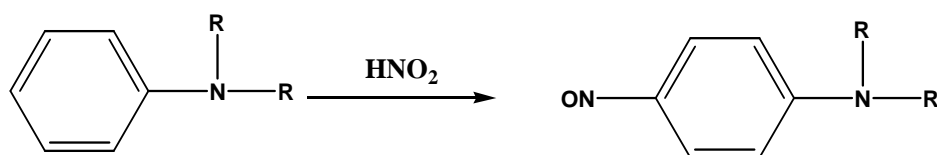
secondary aromatic amine

N- Nitrosoamine



secondary aliphatic amine

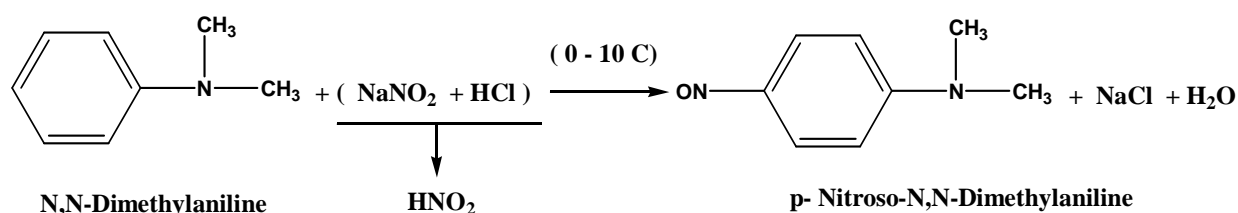
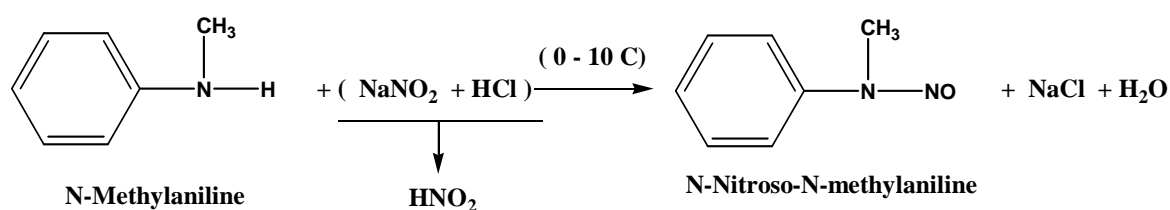
N- Nitrosoamine



tertiary aromatic amine

p-Nitroso compound

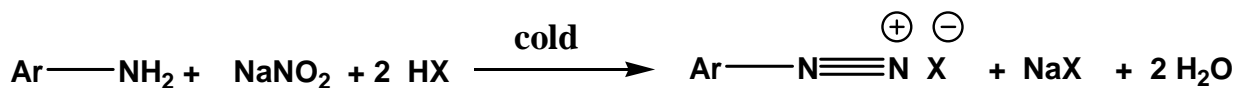
Example :



Diazonium salts , Preparation and : تحضيرها وتفاعلاتها : Reaction

تحضيرها:

(أمين اروماتي أولي + نترت الصوديوم + حامض)



(1) aromatic
amine

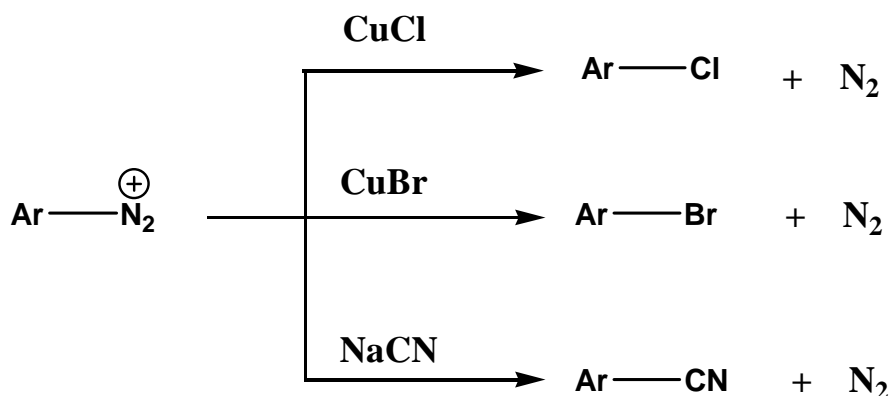
Diazonium salt

تفاعلاتها :

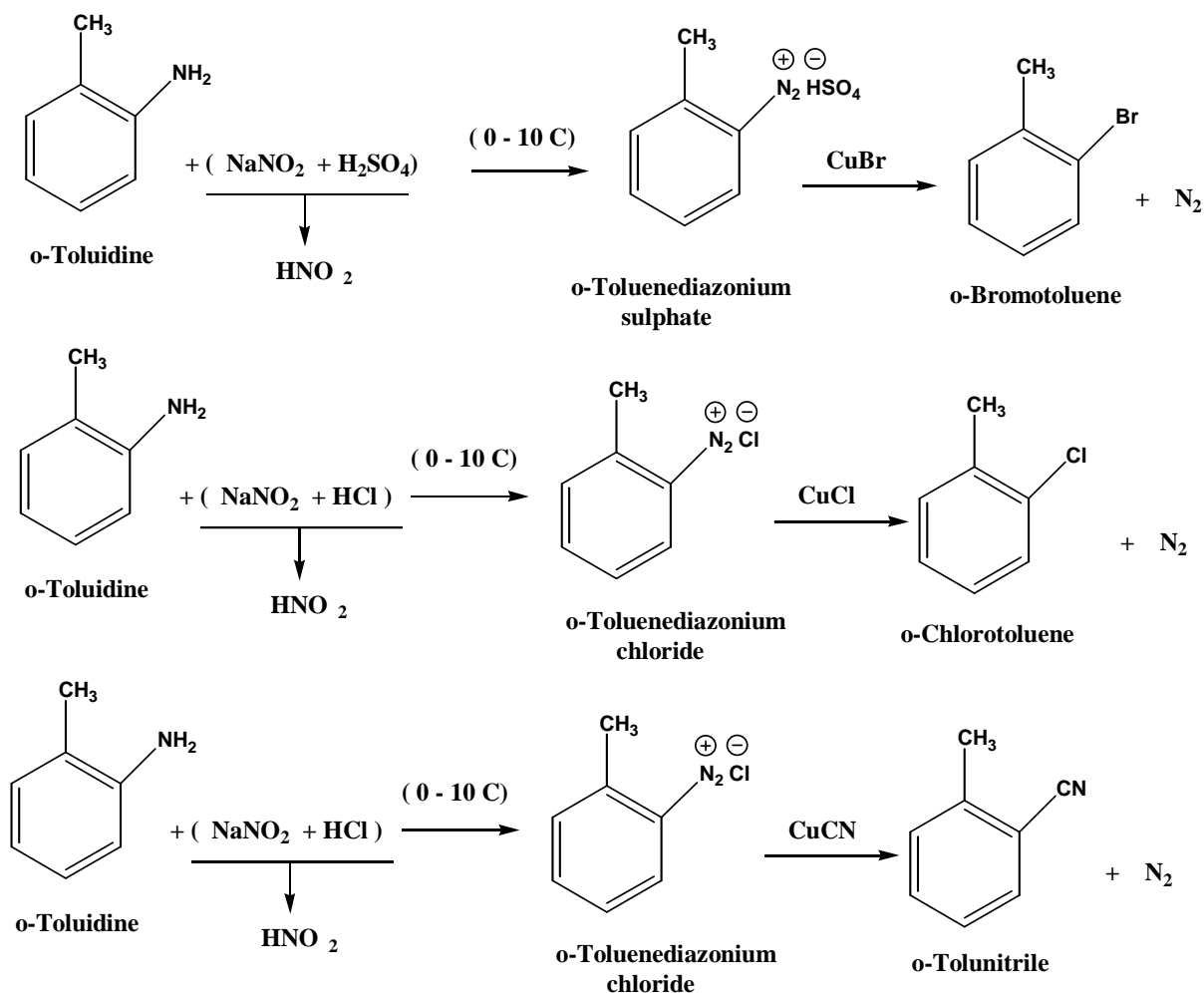
١- استبدال النروجين : Replacement of nitrogen



a- الاستبدال بـ Cl , Br , CN (تفاعل ساندماير) : Replacement by - Cl, - Br , and CN. (Sandmeyer reaction)



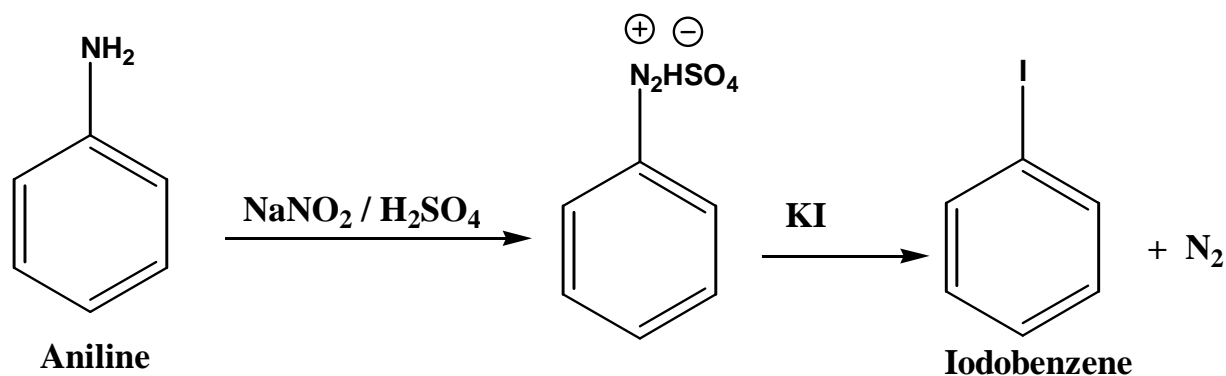
examples:



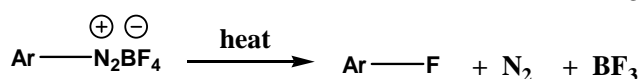
b- الاستبدال باليود : -I Replacement by



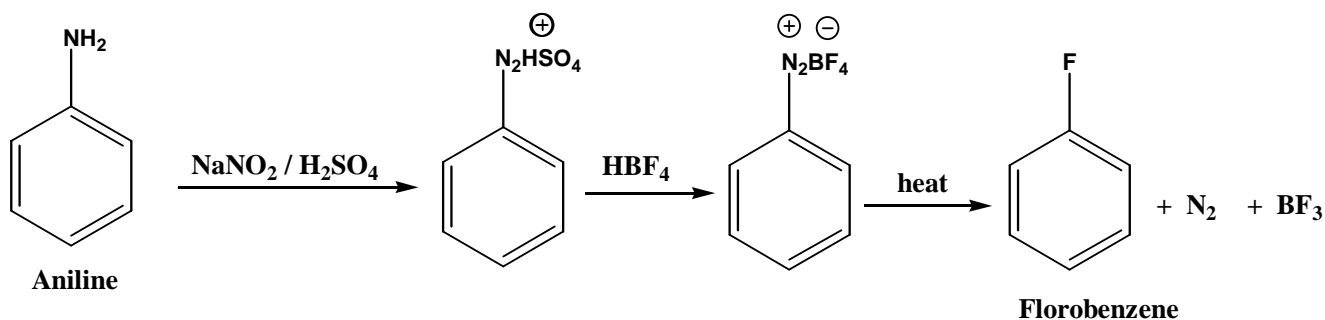
Example:



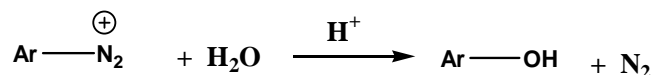
C- الاستبدال بالفلور : Replacement by – F



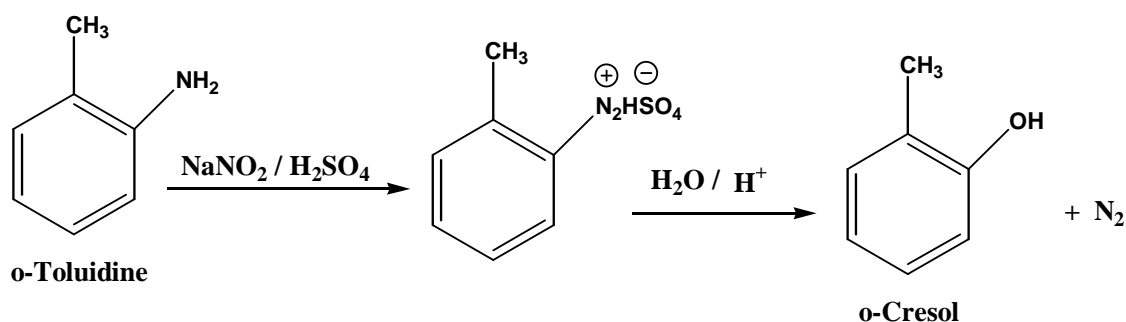
Example:



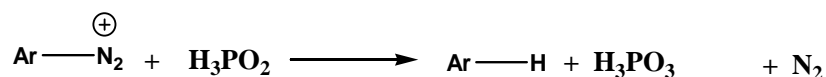
D – الاستبدال بمجموعة الهيدروكسيل : Replacement by – OH



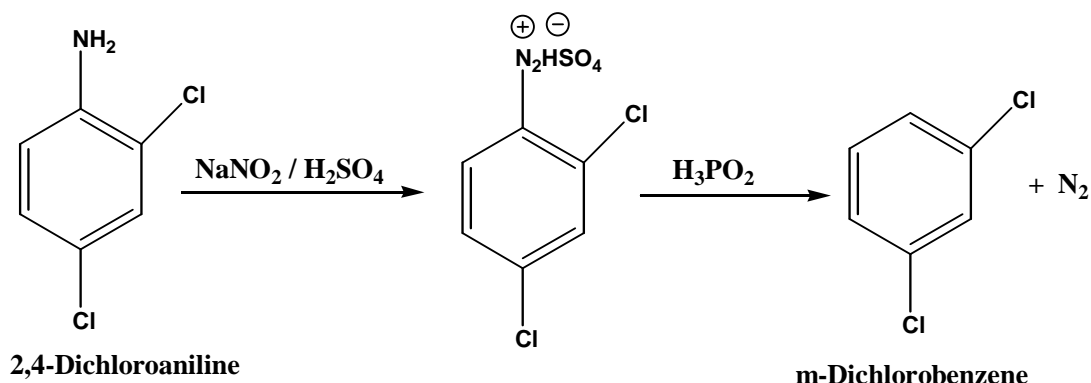
Example:



e- الاستبدال بالهيدروجين : Replacement by – H



Example:



$$\text{Ar}-\text{N}_2^+\text{X}^- + \text{C}_6\text{H}_5\text{G} \longrightarrow \text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4\text{G}$$

The diagram illustrates the chemical reaction between benzenediazonium chloride and phenol. On the left, the reactants are shown: benzenediazonium chloride (a benzene ring attached to a diazonium group, $\text{N}_2^+ \text{Cl}^-$) and phenol (a benzene ring attached to a hydroxyl group, OH). A plus sign indicates the reaction. An arrow points to the right, leading to the product, p-hydroxyazobenzene, which consists of two benzene rings connected by an azo group ($\text{N}=\text{N}$), with a hydroxyl group (OH) attached to the para position of the second ring. Below each structure is its name: Benzenediazonium chloride, Phenol, and p-Hydroxyazobenzene.

Benzenediazonium chloride + **Phenol** \longrightarrow **p-Hydroxyazobenzene**

تمارين : حول المركبات الاتية الى ما يقابلها :

- 1- Tlouene \longrightarrow p- Toluic acid
- 2- Tlouene \longrightarrow p- Bromotoluene
- 3- Tlouene \longrightarrow m- Bromotoluene
- 4- Nitrobenzene \longrightarrow m- Bromophenol
- 5- p- Nitroaniline \longrightarrow 1,2,3- Tribromobenzene

p-Nitroaniline $\xrightarrow[\text{CH}_3\text{COOH}]{\text{Br}_2}$ 2,6-Dibromo-4-nitroaniline $\xrightarrow{\text{NaNO}_2 / \text{H}_2\text{SO}_4}$ 2,6-Dibromo-4-nitrobenzenediazonium sulfate $\xrightarrow{\text{CuBr}}$ 2,6-Dibromo-4-nitroaniline $\xrightarrow{\text{Sn, HCl}}$ 3,4,5-Tribromoaniline $\xrightarrow{\text{NaNO}_2 / \text{H}_2\text{SO}_4}$ 3,4,5-Tribromoaniline $\xrightarrow{\text{H}_3\text{PO}_2}$ 1,2,3-Tribromobenzene